

1/19/1 (Item 1 from file: 351) DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2006 The Thomson Corp. All  
rts. reserv.

015602957      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2003-665114/200363

XRAM Acc No: C03-180784

XRPX Acc No: N03-530855

**Presence of carbon dioxide in water measured by  
self-calibrating instrument**

Patent Assignee: SCHWABE-INST MESS & SENSORTECHNIK EV (SCHW-N)

Inventor: DOMANOWSKI A; GERLACH F; OELSSNER W; SAUER R

Number of Countries: 001    Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 10251183	A1	20030724	DE 1051183	A	20020112	200363 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1051183 A 20020112

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 10251183	A1		8	G01N-027/416	

Abstract (Basic): DE 10251183 A1

NOVELTY - In a process and assembly to measure the concentration of dissolved carbon dioxide in water, the assembly measures a number of parameters by sensors. During measurement and calibration, a correlation is found between the CO2 concentration measured and the pH value in accordance with predetermined functions and criteria.

DETAILED DESCRIPTION - The instrument further displays the result of this correlation, signaling any requirement to recalibrate or service the instrument. The CO2 concentration is measured by a membrane-covered electrochemical potentiometer.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a commensurate process in which temperature, conductivity and salinity are measured as additional parameters which are also incorporated in determining CO2 concentration.

USE - Process and assembly to measure the concentration of dissolved carbon dioxide in water e.g. lakes, reservoirs, fishponds, springs, natural mineral water springs, bio-processes, drinks industry.

ADVANTAGE - The process and assembly provide for a continual check on instrument accuracy under field conditions. Further claimed is that no calibration fluids are required.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing is a block diagram of the assembly main parts. (Drawing includes non English-language text).

Multi-parameter measuring instrument (1)

CO2 sensor (2)

pH sensor (3)

Temperature sensor (4)

Conductivity sensor (5)

Data logger (6)

Concentration data input (7)

Microcomputer (8)

Signal processing (9)

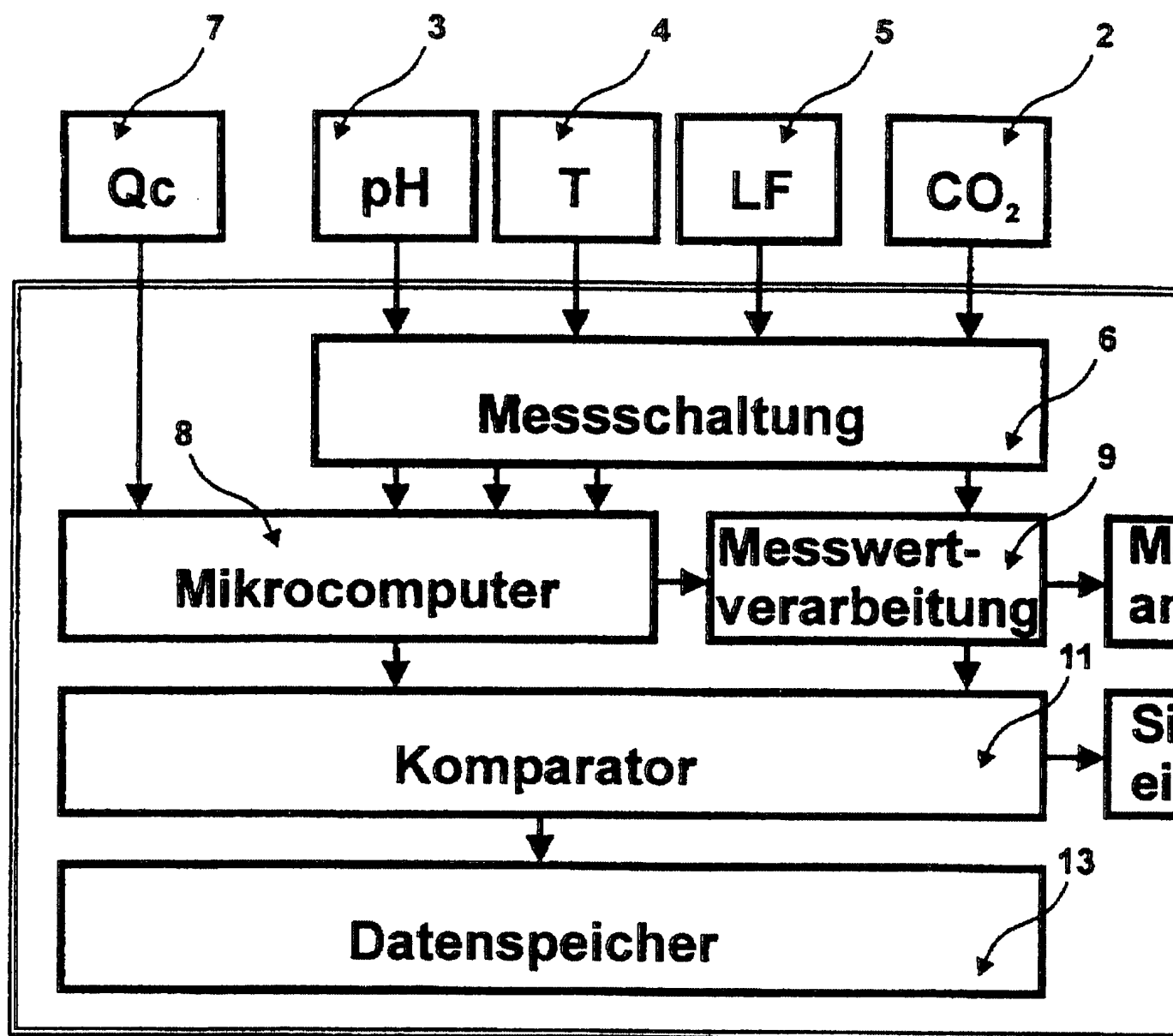
Display (10)

Comparator (11)

Signal (12)

Data storage (13)

pp; 8 DwgNo 1/2



Title Terms: PRESENCE; CARBON; WATER; MEASURE; SELF; CALIBRATE; INSTRUMENT

Derwent Class: D13; D15; E36; J04; S03

International Patent Class (Main): G01N-027/416

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): D03-H01F; D04-A01H; E11-Q03J; E31-N05C; J04-C02

Manual Codes (EPI/S-X): S03-E03B2; S03-E14B

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C106 C108 C530 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M424 M740  
M750 M904 M905 M910 N102 N120 R023 R01066-K R01066-A

Derwent Registry Numbers: 1066-U

Specific Compound Numbers: R01066-K; R01066-A

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 255-0-0-0-CL, DET

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 51 183 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 01 N 27/416**

⑳ Aktenzeichen: 102 51 183.7  
㉔ Anmeldetag: 12. 1. 2002  
㉕ Offenlegungstag: 24. 7. 2003

DE 102 51 183 A 1

㉑ Anmelder:  
Kurt-Schwabe-Institut für Meß- und Sensortechnik  
e.V., 04736 Meinsberg, DE

㉒ Erfinder:  
Oelßner, Wolfram, Priv.-Doz. Dr., 01307 Dresden,  
DE; Gerlach, Frank, Dipl.-Ing., 04736 Waldheim, DE;  
Sauer, Ramona, 09648 Kriebstein, DE;  
Domanowski, Artur, Dr.-Ing., 07639 Bad  
Klosterlausnitz, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Vorrichtung und Verfahren zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Flüssigkeiten

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Flüssigkeiten, wobei an ein Mehrparameter-Messgerät außer einem elektrochemischen Sensor zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration ein Sensor zur Messung des pH-Wertes angeschlossen und in dem Gerät eine Korrelation der Messwerte beider Sensoren nach vorgegebenen Funktionen und Kriterien vorgenommen und die Notwendigkeit der Kalibrierung bzw. Überprüfung der Messeinrichtung signalisiert wird. Dadurch werden die Aussagekraft und Zuverlässigkeit der Messung wesentlich erhöht und zugleich der erforderliche Aufwand für die Kalibrierung der Messeinrichtung reduziert. Hauptanwendungsgebiete der Erfindung sind Messungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Oberflächengewässern, z. B. in Talsperren, Seen und Fischzuchtanlagen, in Brunnen und Mineralwasserquellen sowie auch in der Bioprozesstechnik und in der Getränkeindustrie.

DE 102 51 183 A 1

5 [0001] Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Flüssigkeiten. Hauptanwendungsgebiete der Erfindung sind Messungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration unter Feldbedingungen in unterschiedlichen Gewässern, z. B. in Talsperren, Seen und Fischzuchtanlagen, in Brunnen und Mineralwasserquellen sowie auch in der Bioprozesstechnik und in der Getränkeindustrie.

10 Stand der Technik

[0002] Die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> beeinflusst in vielfältiger Weise im Wasser und in anderen Flüssigkeiten ablaufende chemische und biologische Reaktionen. Neben dem pH-Wert, der Sauerstoffkonzentration, der Leitfähigkeit und dem Redoxpotential ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration daher eine wichtige Messgröße zur Charakterisierung von Wässern.

15 [0003] Nach DIN 38409, Gruppe D8 [Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung. Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (der freien Kohlensäure), des Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ions. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft 1971] lassen sich im Wasser gelöstes Kohlendioxid und die Anionen der Kohlensäure nur indirekt ermitteln. Bei den in dieser Vorschrift beschriebenen zwei Verfahren geht man davon aus, dass der p- und m-Wert, die in DIN 38409, Gruppe H7/8, definiert sind, bzw. der Q<sub>c</sub>-Wert (die Summe der Konzentrationen eines Wassers an gelöstem Kohlendioxid, Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen) und der pH-Wert analytisch bestimmt und die Konzentrationen der oben genannten Stoffe als aus ihnen abgeleitete Werte errechnet werden. Während der Anwendungsbe-  
20 reich des ersten Verfahrens, bei dem die Berechnung des Gehaltes an gelöstem Kohlendioxid und den Anionen der Kohlensäure aus dem p- und m-Wert erfolgt, eingeschränkt ist, ist das zweite Verfahren, bei dem zur Berechnung im Wesentlichen der Q<sub>c</sub>-Wert und der pH-Wert herangezogen werden, universell anwendbar. Die Berechnung nach den in der Vorschrift angegebenen Formeln und Tabellen ist allerdings umständlich, da auch die Temperatur und der Gesamtionen-  
25 gehalt des Wassers einbezogen werden müssen, die sich in gewissem Umfang auf das Ergebnis auswirken. In der Praxis wird daher von Tabellen Gebrauch gemacht, aus denen die CO<sub>2</sub>-Konzentration und andere Komponenten des Kohlendioxid-Systems bei Kenntnis des pH-Wertes, der Temperatur und der Leitfähigkeit bzw. der Alkalinität des Wassers direkt entnommen werden können [z. B. in K. Bauer: Zur Bedeutung der freien Kohlensäure in Forellenzucht-betrieben. Zeit-  
30 schrift für die Binnenfischerei 31 (1981) S. 1-5].

[0004] In einem kommerziell erhältlichen CO<sub>2</sub>-Messgerät [Model 503 pH/CO<sub>2</sub> Analyzer, Royce Instrument Corporation, New Orleans, LA 70129, USA], das ebenfalls auf der Berechnung der CO<sub>2</sub>-Konzentration aus dem gemessenen pH-Wert beruht, entfällt durch den Einsatz eines Mikroprozessors die Notwendigkeit der Verwendung von Tabellen zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration. Mit dem Gerät werden nur der pH-Wert und die Temperatur direkt gemessen, wäh-  
35 rend die Salinität und die Alkalinität des Wassers durch unabhängige chemische Analysenverfahren bestimmt und diese Werte als Programmparameter in das Gerät eingegeben werden müssen.

[0005] Auf einem anderen, nach Severinghaus benannten Messprinzip [J. W. Severinghaus, A. F. Bradlay: Electrodes for blood pO<sub>2</sub> and pCO<sub>2</sub> determination. J. Appl. Physiol. 13 (1958) 515] beruhen potentiometrische elektrochemische CO<sub>2</sub>-Sensoren. Das elektrochemische Sensorsystem dieser Sensoren, das im Wesentlichen aus einer hydrogencarbonat-  
40 haltigen Elektrolytlösung und einer pH-Elektrode besteht, ist von der zu messenden Flüssigkeit durch eine dünne, für CO<sub>2</sub> durchlässige Polymermembran abgetrennt. CO<sub>2</sub> permeiert aus dem Messmedium durch die Polymermembran in das Sensorinnere und verursacht eine definierte, reproduzierbare Veränderung des pH-Wertes des Sensorelektrolyten, die mit der in dem Sensor vorhandenen pH-Elektrode gemessen wird. Das Spannungssignal des Sensors ist dem Logarithmus der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Messlösung proportional.

45 [0006] Die Vorteile elektrochemischer CO<sub>2</sub>-Sensoren gegenüber der analytischen Bestimmungsmethode bestehen vor allem darin, dass sie einfach zu handhaben sind, durch Störionen wenig beeinflusst werden und die In-situ-Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Flüssigkeiten ermöglichen, während die analytischen Verfahren eine Probenahme für die Titration erfordern, bei der die Messergebnisse durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre beeinflusst werden können.

[0007] Der elektrochemische CO<sub>2</sub>-Sensor muss allerdings nach zeitlich bzw. anwendungsspezifisch festgelegten Zeit-  
50 abständen kalibriert werden, um unvermeidbare zeitliche Veränderungen der Sensorparameter auszugleichen. Zur Korrektur der Nullpunktverschiebung sind regelmäßig Einpunktkalibrierungen vorzunehmen, während Zweipunktkalibrierungen zur Korrektur der Sensitivität im allgemeinen nur in größeren Zeitabständen oder nach längerem Nichtgebrauch des Sensors erforderlich sind. Die Kalibrierung von CO<sub>2</sub>-Sensoren ist schwierig und erfordert relativ hohen Aufwand. Im Gegensatz zu den in der pH-Messtechnik allgemein verwendeten handelsüblichen Pufferlösungen mit standardisierten,  
55 über längere Zeiträume konstanten pH-Werten sind Kalibriertlösungen mit definiertem CO<sub>2</sub>-Gehalt nicht langzeitstabil und daher kommerziell nicht verfügbar. Sie müssen jeweils möglichst erst unmittelbar vor dem Kalibriervorgang zubereitet und mit experimenteller Sorgfalt behandelt werden, um zu verhindern, dass während des Kalibriervorganges CO<sub>2</sub> aus der Kalibriertlösung entweicht. In einer Patentanmeldung [W. Gumbrecht, M. Stanzel: Verfahren zur Eichung von Gasmesssensoren für gelöste Gase und Verfahren zur Konzentrationsmessung von CO<sub>2</sub> in Blut mit Hilfe eines solchen  
60 Eichverfahrens. DE 196 05 246 A1 (1996)] wird vorgeschlagen, aus einer vorbestimmten Eichflüssigkeit (C) eine andere (C') durch Änderung des Partialdrucks des in der Flüssigkeit (C) gelösten CO<sub>2</sub> auf einen anderen Wert, vorzugsweise durch Stofftransport zwischen der vorbestimmten Flüssigkeit und einer vorbestimmten Gasphase, zu erzeugen. Dieses Kalibrierverfahren, das insbesondere zur CO<sub>2</sub>-Messung in Blut unter Laborbedingung entwickelt wurde, ist auf die Kalibrierung von CO<sub>2</sub>-Sensoren, die unter Feldbedingungen in Gewässern unbekannter und wechselnder Zusammensetzung oder in technischen Anlagen eingesetzt werden, nicht übertragbar. Es hat sich gezeigt, dass zwischen den nach der  
65 DIN-Vorschrift bestimmten und den mit elektrochemischen Sensoren gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in manchen Gewässern erhebliche Abweichungen auftreten können, wenn sich die Messlösung und die für die Kalibrierung der CO<sub>2</sub>-Sensoren verwendete Kalibriertlösung in ihrer Zusammensetzung stark unterscheiden.

# DE 102 51 183 A 1

## Problem

[0008] Mit der Erfindung soll insbesondere das in den Ausführungen zum Stand der Technik erläuterte Problem der Kalibrierung von elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Sensoren, die im Feldeinsatz unter verschiedenen Bedingungen in unterschiedlichen Gewässern eingesetzt werden, gelöst werden. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration mittels elektrochemischer Sensoren zu entwickeln, das mit möglichst geringem Kalibrierungsaufwand eine gute Übereinstimmung der Messwerte des elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Sensors mit den Werten gewährleistet, die nach den in DIN 38409 festgelegten, in der Praxis eingeführten Bestimmungsmethoden ermittelt werden.

## Lösung

[0009] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass an ein Mehrparameter-Messgerät außer einem elektrochemischen Sensor zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration ein Sensor zur Messung des pH-Wertes angeschlossen ist und dass bei der Messung und der Kalibrierung eine Korrelation der Messwerte des CO<sub>2</sub>-Sensors mit den Messwerten des pH-Sensors nach vorgegebenen Funktionen und Kriterien vorgenommen wird. Der Sensor zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration ist entsprechend Anspruch 2 bevorzugt ein membranbedeckter potentiometrischer elektrochemischer CO<sub>2</sub>-Sensor, der nach dem nach Severinghaus benannten Prinzip arbeitet.

[0010] Für die Korrelation der Messwerte des CO<sub>2</sub>-Sensors mit denen des pH-Sensors wird bevorzugt die in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV) DIN 38409, D8, festgelegte Berechnungsmethode zugrunde gelegt. In dieser Vorschrift wird für den Zusammenhang zwischen der Aktivität der Hydronium-Ionen a<sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> (aus der sich definitionsgemäß der pH-Wert ergibt) und der CO<sub>2</sub>-Konzentration folgende, dort mit (5) bezeichnete Gleichung angegeben:

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{Q_c}{1 + \frac{k_1}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_1} + \frac{k_1 \cdot k_2}{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2 \cdot f_1 \cdot f_2}} \quad (1)$$

[0011] In dieser Gleichung bedeuten:

c<sub>CO<sub>2</sub></sub>: Gehalt des Wassers an gelöstem Kohlendioxid in mmol/l

a<sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub>: Aktivität der Hydronium-Ionen in mol/l

Q<sub>c</sub>: Summe der Konzentrationen an gelöstem CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen in mmol/l

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>: temperaturabhängige Größen

f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>: Aktivitätskoeffizienten, abhängig vom Gesamt-Ionengehalt des Wassers Zahlenwerte für die thermodynamischen Konstanten k<sub>1</sub>(t) und k<sub>2</sub>(t) bzw. f<sub>1</sub>(κ) und f<sub>2</sub>(κ)

als Funktionen der Temperatur t bzw. der spezifischen Leitfähigkeit κ des Wassers können aus den in der Vorschrift angegebenen Tabellen 1 und 2 entnommen werden.

[0012] Die Anwendung von Gleichung (1) setzt grundsätzlich die Kenntnis der Konzentrationssumme

$$Q_c = c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

voraus, die nach DEV, G1, bestimmt wird. Welcher Anteil dieser Summe Q<sub>c</sub> als gelöstes Kohlendioxid vorliegt, hängt nach Gleichung (1) hauptsächlich vom pH-Wert des Wassers, in gewissem Umfang auch über k<sub>1</sub>(t) und k<sub>2</sub>(t) von dessen Temperatur und über f<sub>1</sub>(κ) und f<sub>2</sub>(κ) vom Gesamtionengehalt, der durch die spezifische elektrolitische Leitfähigkeit κ charakterisiert wird, ab. Wenn die Temperatur und die Leitfähigkeit bzw. die Salinität bekannt und weitgehend konstant sind, ist die Kenntnis des pH-Wertes zur Berechnung der CO<sub>2</sub>-Konzentration ausreichend.

[0013] Durch Differenzieren erhält man aus Gleichung (1)

$$\frac{dc_{\text{CO}_2}}{da_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{Q_c \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \left( \frac{k_1}{f_1} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} + 2 \cdot \frac{k_1 \cdot k_2}{f_1 \cdot f_2} \right)}{\left( (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2 + \frac{k_1}{f_1} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{k_1 \cdot k_2}{f_1 \cdot f_2} \right)^2} \quad (3)$$

und mit

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \text{ bzw. } a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} \quad (4)$$

den gesuchten Zusammenhang zwischen der Änderung der CO<sub>2</sub>-Konzentration und der des pH-Wertes, der als Funktion oder Wertetabelle in dem Mehrparameter-Messgerät einprogrammiert wird.

[0014] Nachdem bei der Kalibrierung des Sensorsystems entweder in der Messlösung oder in einer Kalibrierlösung mit bekanntem CO<sub>2</sub>-Gehalt die Übereinstimmung der Messwerte des CO<sub>2</sub>-Sensors mit denen des pH-Sensors entsprechend Gleichung (1) hergestellt worden ist, werden im Verlauf der Messung die Änderungen dieser beiden Messgrößen parallel erfasst, miteinander verglichen und die Einhaltung des aus den Gleichungen (3) und (4) berechneten Zusammenhanges überprüft. An dem Mehrparameter-Messgerät wird außer der mit dem CO<sub>2</sub>-Sensor gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentration und dem pH-Wert ein Ergebnis dieser Korrelation angezeigt, das die Notwendigkeit erneuter Kalibrierung bzw. einer Über-

prüfung der Messeinrichtung signalisiert, wenn die Abweichungen von der berechneten Zusammenhang vorgegebene, an dem Gerät einstellbare Grenzwerte überschreiten.

#### Erreichte Vorteile

[0015] Durch die Erfindung werden die Aussagekraft und Zuverlässigkeit der Messung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in Flüssigkeiten mit elektrochemischen Sensoren erhöht und zugleich der erforderliche Aufwand für die Kalibrierung der Messeinrichtung erheblich reduziert. Für die Akzeptanz dieser Sensoren in der Praxis ist wesentlich, dass bei dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren eine ständige Korrelation der Messwerte des  $\text{CO}_2$ -Sensors mit den Ergebnissen der nach den Einheitsverfahren genormten analytischen Methode zur Bestimmung des in Flüssigkeiten gelösten Kohlendioxids erfolgt.

[0016] Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung liegt darin, dass die routinemäßige Kalibrierung des elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Sensors in der jeweiligen Messlösung erfolgt und dafür keine Kalibrierlösungen mit definierten  $\text{CO}_2$ -Konzentration benötigt werden.

[0017] Das Mehrkomponentenmessgerät ist in der Lage, mittels der implementierten Modelle den Kohlendioxidgehalt zu berechnen, mit dem unabhängig davon mit dem  $\text{CO}_2$ -Sensor gemessenen Kohlendioxidssignal zu vergleichen und beide Parameter anzuzeigen. Weiterhin werden aus jeweils zwei Parametern applikationsspezifische Plausibilitätsgrenzen für die dritte Komponente ermittelt. Dies verringert den Kalibrieraufwand der eingesetzten Sensoren, insbesondere der pH- und der  $\text{CO}_2$ -Elektrode. Gleichzeitig wird die Zuverlässigkeit der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung wesentlich durch die Anzeige ausgewählter Korrelationsdaten erhöht. Das Überschreiten von Plausibilitätsgrenzen hat eine sofortige optische und akustische Signalisierung für die Notwendigkeit der Rekalibration des betreffenden Sensors bzw. zur Neubestimmung der Alkalinität zur Folge. Die Auswertung aller drei Parameter charakterisiert das Messmedium präziser als nur eine Methode, da im vorliegenden Fall sowohl der freie  $\text{CO}_2$ -Gehalt als auch die Konzentration des gebundenen  $\text{CO}_2$  bestimmt wird.

#### Weitere Ausgestaltung der Erfindung

[0018] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 3 bis 8 angegeben. Wenn sich die Temperatur und die Leitfähigkeit des Wassers im Verlaufe der Messungen verändern, was häufig der Fall sein wird, müssen auch diese Einflussgrößen gemäß den Ansprüchen 3 und 4 entweder mit Sensoren erfasst oder als Werte in das Gerät eingegeben und in die Korrelation der Messwerte gemäß den Gleichungen (1) bis (4) einbezogen werden. Nach Anspruch 3 werden an das Mehrparameter-Messgerät zusätzlich zu dem Sensor zur Messung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration und dem Sensor zur Messung des pH-Wertes weitere Sensoren, insbesondere zur Messung der Temperatur und der Leitfähigkeit bzw. der Salinität, angeschlossen. Dadurch ist es möglich, Veränderungen dieser Messgrößen, die sich in den Gleichungen (1) und (3) auf die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  bzw.  $f_1$  und  $f_2$  auswirken, in die Korrelation der Messwerte des  $\text{CO}_2$ -Sensors mit den Messwerten des pH-Sensors einzubeziehen. Falls an das Mehrparameter-Messgerät außer dem Sensor zur Messung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration und dem Sensor zur Messung des pH-Wertes keine weiteren Sensoren angeschlossen sind oder werden können, besteht nach Anspruch 4 auch die Möglichkeit, in das Messgerät auf andere Weise bestimmte Werte für die Temperatur, die Leitfähigkeit bzw. Salinität und die Alkalinität des Messmediums einzugeben und diese bei der Korrelation der Messwerte des  $\text{CO}_2$ -Sensors mit den Messwerten des pH-Sensors zu berücksichtigen.

[0019] Im Normalfall werden an dem Mehrparameter-Messgerät bezüglich der Messgröße  $\text{CO}_2$ -Konzentration nur die mit dem  $\text{CO}_2$ -Sensor gemessene  $\text{CO}_2$ -Konzentration und ein Ergebnis der Korrelation mit der pH-Messung angezeigt. Darüber hinaus besteht nach Anspruch 5 die Möglichkeit, dass zu Kontroll- oder Vergleichszwecken zusätzlich auch die aus der pH-Messung unter Berücksichtigung der mit Sensoren gemessenen oder als Werte eingegebenen weiteren Parameter ermittelte  $\text{CO}_2$ -Konzentration zur Anzeige gebracht wird.

[0020] Die für die Anwendung des  $\text{CO}_2$ -Sensors in Betracht gezogenen Flüssigkeiten können sich sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch in ihren physikalischen Zustandsgrößen stark unterscheiden. Insbesondere erstreckt sich der zu messende Konzentrationsbereich von ca. 1 mg/l bei Messungen in natürlichen Oberflächenwässern bis über 1000 mg/l, beispielsweise in Mineralwasserquellen. Große Unterschiede können auch bezüglich der Temperatur, der Gesamtionenkonzentration und des Gehaltes an bestimmten Ionen, die das Messergebnis beeinflussen, vorhanden sein. Daher ist es zweckmäßig, dass entsprechend Anspruch 6 bei der Kalibrierung der Messeinrichtung eine Anpassung der Funktionen und Kriterien für den Zusammenhang zwischen der gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentration und dem gemessenen pH-Wert an das jeweilige Messmedium erfolgt. Diese kann z. B. darin bestehen, dass Gleichung (1) modifiziert oder aber auch dass anstatt Gleichung (1) ein anderer funktioneller Zusammenhang zwischen der  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CO}_2}$  und der Aktivität der Hydronium-Ionen  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  bzw. dem pH-Wert vorgegeben wird. Das hier vorgeschlagene Mess- und Kalibrierverfahren ist keinesfalls nur auf die Anwendung der in Gleichung (1) angegebenen Funktion beschränkt.

[0021] Die Anforderungen an die zu gewährleistende Genauigkeit der  $\text{CO}_2$ -Messung können sich bei den unterschiedlichen Anwendungsgebieten des  $\text{CO}_2$ -Sensors stark unterscheiden. Nach Anspruch 7 sind daher die Kriterien, nach denen die Notwendigkeit der Kalibrierung bzw. Überprüfung der Messeinrichtung signalisiert wird, anwendungsspezifisch einstellbar.

[0022] Nach Anspruch 8 werden die bei der Korrelation der Messwerte des  $\text{CO}_2$ -Sensors mit den Messwerten des pH-Sensors ermittelten Daten in einem internen Speicher des Mehrparameter-Messgerätes abgelegt, um die beiden Sensoren bzw. das Messmediums charakterisieren oder die Messwerte nachträglich in einem externen Rechner auswerten zu können.

#### Beschreibung eines Ausführungsbeispiels

[0023] Die Erfindung wird nachstehend in einem Ausführungsbeispiel anhand der Fig. 1 und 2 näher erläutert. Es zei-

gen

[0024] Fig. 1 eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Messung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in Flüssigkeiten und

[0025] Fig. 2 in einem Diagramm den nach Gleichung (1) unter Verwendung der im Zusammenhang mit dieser zitierten Tabellen 1 und 2 berechneten prozentualen Anteil der Konzentration  $c_{\text{CO}_2}$  an der Summe der Konzentrationen  $Q_c = c_{\text{CO}_3^{2-}} + \text{CHCO}_3^- + c_{\text{CO}_2}$  für ausgewählte Werte der Temperatur T und der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  der Messflüssigkeit.

[0026] Entsprechend Fig. 1 werden an das verwendete Mehrparameter-Messgerät 1 außer einem membranbedeckten elektrochemischen Sensor zur Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes 2 kommerziell erhältliche, vorkalibrierte Standardsensoren zur Messung des pH-Wertes 3 sowie der Temperatur 4 und der Leitfähigkeit 5 angeschlossen und deren Messwerte mit elektronischen Messschaltungen 6 erfasst.

[0027] Der für die Messflüssigkeit charakteristische Wert der Gesamtkonzentration  $Q_c$  wird durch Titration nach DIN 38409 bestimmt und über die Parametereingabe 7 in den internen Mikrocomputer 8 des Mehrparameter-Messgerätes 1 eingespeist, in dessen Speicher der in Gleichung (1) formulierte grundlegende Zusammenhang zwischen der  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CO}_2}$  und der Aktivität der Hydronium-Ionen  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  sowie der Temperatur und der spezifischen Leitfähigkeit, die in den Größen  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $f_1$  und  $f_2$  enthalten sind, als Funktion oder Datensatz einprogrammiert ist. Zur Veranschaulichung sind in Fig. 2 ausgewählte Beispiele für den Funktionsverlauf bei den beiden Temperaturen  $T = 0^\circ\text{C}$  und  $20^\circ\text{C}$  und den beiden spezifischen Leitfähigkeiten  $\kappa = 100 \mu\text{S/cm}$  und  $900 \mu\text{S/cm}$  graphisch dargestellt. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass in dem für die praktische Anwendung besonders interessanten pH-Bereich zwischen  $\text{pH} = 5,5 \dots 7$  der Betrag der Änderung  $d c_{\text{CO}_2}/d\text{pH}$ , der nach den Gleichungen (3) und (4) berechnet werden kann, besonders groß und weitgehend unabhängig von der Temperatur und der spezifischen Leitfähigkeit ist. In diesem pH-Bereich sind sowohl der Einsatz des elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Sensors als auch die Anwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Messung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in Flüssigkeiten besonders vorteilhaft, da die erfindungsgemäße Korrelation der Messwerte vereinfachend lediglich auf der Grundlage der Änderung des pH-Wertes erfolgen kann, ohne dass bei der praktischen Anwendung übliche Änderungen der Temperatur und der Leitfähigkeit einbezogen werden müssen.

[0028] Der Mikrocomputer 8 ermittelt auf dieser Grundlage aus dem vorbestimmten Wert  $Q_c$  und den aktuellen Messgrößen für pH, T und LF jeweils einen analytischen Wert der  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c^*_{\text{CO}_2}$ .

[0029] Das Ausgangsspannungssignal U des elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Sensors ist dem Logarithmus der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Messlösung proportional. Die mit dem  $\text{CO}_2$ -Sensor gemessene  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CO}_2}$  wird aus der gemessenen Spannung U nach Gleichung (5) berechnet:

$$c_{\text{CO}_2} = c_0 \cdot 10^{U/S} \quad (5)$$

[0030] Die Sensitivität S des elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Sensors beträgt bei  $25^\circ\text{C}$  ca. 55 mV/dec, wobei die exemplarbedingten Streuungen dieser Kenngröße im Bereich von maximal  $\pm 10\%$  liegen. Zur genauen Bestimmung von S wird eine Zweipunktkalibrierung mit Kalibrierlösungen bekannter  $\text{CO}_2$ -Konzentration unter Laborbedingungen durchgeführt. Da sich S zeitlich kaum verändert, sind diese Zweipunktkalibrierungen nur in größeren Zeitabständen bzw. nach längerem Nichtgebrauch des Sensors erforderlich. Die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität S ergibt sich aus der des Nernstfaktors und beträgt ca. 0,2 mV/dec./K. Sie wird in dem Mehrparameter-Messgerät unter Verwendung des Messwertes des angeschlossenen Temperatursensors online automatisch kompensiert.

[0031] Der Wert der Sensorkonstanten  $c_0$  in Gleichung (5) kann sich dagegen im Laufe der Zeit rascher verändern. Daher ist es erforderlich, den elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Sensor regelmäßig durch Einpunktkalibrierungen zu überprüfen und die Veränderungen von  $c_0$  zu kompensieren. Erfindungsgemäß werden diese Einpunktkalibrierungen in der Messlösung durchgeführt, was messtechnisch günstig und experimentell sehr einfach ist. Um den aktuellen Wert von  $c_0$  zu bestimmen, werden der von dem Mikrocomputer 8 aus  $Q_c$  und den Messgrößen pH, T und LF ermittelte analytische Wert der  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c^*_{\text{CO}_2}$  sowie die mit dem  $\text{CO}_2$ -Sensor gemessene Spannung U und die aus der Zweipunktkalibrierung bekannte Sensitivität S in Gleichung (5) eingesetzt und daraus  $c_0$  berechnet.

[0032] Die Kalibrierwerte S und  $c_0$  werden in der Messwertverarbeitung 9 in die Berechnung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CO}_2}$  aus dem Spannungssignal U des elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Sensors nach Gleichung (5) einbezogen. An der Messwertanzeige 10 wird die auf diese Weise bestimmte  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CO}_2}$  in mg/l angezeigt.

[0033] Der Komparator 11 vergleicht während der Messung kontinuierlich online die beiden nach unterschiedlichen Verfahren bestimmten Konzentrationen  $c_{\text{CO}_2}$  und  $c^*_{\text{CO}_2}$  und bildet die Differenz  $\Delta c = c_{\text{CO}_2} - c^*_{\text{CO}_2}$  oder das Verhältnis  $v = c_{\text{CO}_2}/c^*_{\text{CO}_2}$ . Die Differenz  $\Delta c$  kann nur bei relativ geringen Konzentrationsänderungen im Bereich niedriger  $\text{CO}_2$ -Konzentration als Kriterium für die Übereinstimmung beider Werte herangezogen werden. Wenn höhere Konzentrationen und größere Konzentrationsänderungen zu erwarten sind, ist es zweckmäßiger, das Verhältnis v beider Größen auszuwerten. An dem Komparator 11 lassen sich in Abhängigkeit von der geforderten Messgenauigkeit bzw. Zuverlässigkeit sowie auch von der zu untersuchenden Messflüssigkeit Grenzwerte  $\Delta c(\text{max.})$  bzw.  $v(\text{max.})$  einstellen, bei deren Überschreitung durch die Signaleinrichtung 12 eine optische oder akustische Warnung erfolgt, die die Notwendigkeit erneuter Kalibrierung oder einer Überprüfung der Messeinrichtung signalisiert. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, dass die Größen  $\Delta c$  bzw. v an der Signaleinrichtung 12 ständig in analoger oder digitaler Darstellung als zusätzliche Information angezeigt werden. Auf diese Weise wird erreicht, dass die zeitaufwändigen Kalibrierungen nicht wie bisher prophylaktisch nach einem vorgegebenen Regime oder nach subjektiver Entscheidung, sondern nach objektiven Kriterien nur dann durchgeführt werden, wenn sie tatsächlich erforderlich sind.

[0034] Um die Zuverlässigkeit und Aussagekraft des Gesamtsystems zu erhöhen und die nachträgliche Auswertung der applikationsspezifischen Sensorhistory zu ermöglichen, werden ausgewählte Parameter, Messwerte und Korrelationsdaten in einem internen Datenspeicher 13 des Mehrparameter-Messgerätes 1 abgelegt, wozu ein Schieberegister bzw. FILA-Speicher dient.

# DE 102 51 183 A 1

## Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen

- 1 Mehrparameter-Messgerät
- 2 membranbedeckter elektrochemischer CO<sub>2</sub>- Sensor
- 5 3 pH-Sensor
- 4 Temperatursensor
- 5 Leitfähigkeitssensor
- 6 Messwerterfassung
- 7 Parametereingabe für die Konzentration  $Q_c = c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{CO}_2}$  in der Messlösung
- 10 8 Interner Mikrocomputer des Mehrparameter-Messgerätes
- 9 Messwertverarbeitung
- 10 Messwertanzeige
- 11 Komparator
- 12 Signaleinrichtung
- 15 13 Datenspeicher

## Patentansprüche

1. Vorrichtung und Verfahren zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Flüssigkeiten, **dadurch gekennzeichnet**,  
20 dass an ein Mehrparameter-Messgerät außer einem Sensor zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration ein Sensor zur  
Messung des pH-Wertes angeschlossen ist, dass bei der Messung und der Kalibrierung eine Korrelation der Mess-  
werte des CO<sub>2</sub>-Sensors mit den Messwerten des pH-Sensors nach vorgegebenen Funktionen und Kriterien vorge-  
nommen wird und dass an dem Gerät außer der mit dem CO<sub>2</sub>-Sensor gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentration und dem pH-  
Wert ein Ergebnis dieser Korrelation angezeigt wird, das die Notwendigkeit der Kalibrierung bzw. Überprüfung der  
25 Messeinrichtung signalisiert.
2. Vorrichtung und Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor zur Messung der CO<sub>2</sub>-  
Konzentration ein membranbedeckter potentiometrischer elektrochemischer CO<sub>2</sub>-Sensor ist.
3. Vorrichtung und Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass an das Mehrparameter-  
Messgerät zusätzlich zu dem Sensor zur Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration und dem Sensor zur Messung des pH-  
30 Wertes weitere Sensoren, insbesondere zur Messung der Temperatur und der Leitfähigkeit bzw. der Salinität, ange-  
schlossen sind, deren Messwerte in die Korrelation der Messwerte des CO<sub>2</sub>-Sensors mit den Messwerten des pH-  
Sensors einbezogen werden.
4. Vorrichtung und Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in das Mehrparameter-  
Messgerät eingegebene Werte für physikalische und chemische Parameter, insbesondere für die Temperatur, die  
35 Leitfähigkeit bzw. Salinität und die Alkalinität des Messmediums, bei der Korrelation der Messwerte des CO<sub>2</sub>-Sen-  
sors mit den Messwerten des pH-Sensors berücksichtigt werden.
5. Vorrichtung und Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass an dem Messgerät so-  
wohl die mit dem CO<sub>2</sub>-Sensor gemessene als auch die aus der pH-Messung unter Berücksichtigung der mit Senso-  
ren gemessenen oder als Werte eingegebenen weiteren Parameter ermittelte CO<sub>2</sub>-Konzentration angezeigt werden.
- 40 6. Vorrichtung und Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Kalibrierung der  
Messeinrichtung eine Anpassung der Funktionen und Kriterien für den Zusammenhang zwischen der gemessenen  
der CO<sub>2</sub>-Konzentration und dem gemessenen pH-Wert an das jeweilige Messmedium erfolgt.
7. Vorrichtung und Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kriterien, nach denen  
die Notwendigkeit der Kalibrierung bzw. Überprüfung der Messeinrichtung signalisiert wird, anwendungsspezi-  
45 fisch einstellbar sind.
8. Vorrichtung und Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Korrelation  
der Messwerte des CO<sub>2</sub>-Sensors mit den Messwerten des pH-Sensors ermittelten Daten in einem internen Speicher  
des Mehrparameter-Messgerätes abgelegt und zur Charakterisierung der beiden Sensoren oder des Messmediums  
oder zur Auswertung in einem externen Rechner herangezogen werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



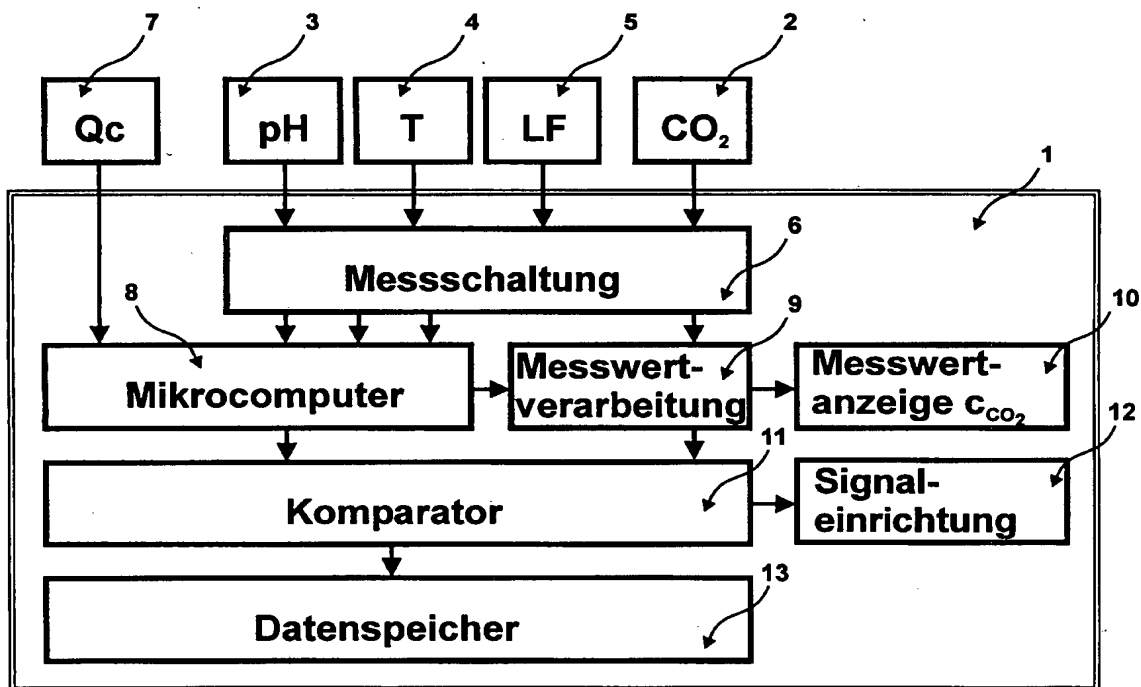


Fig. 1

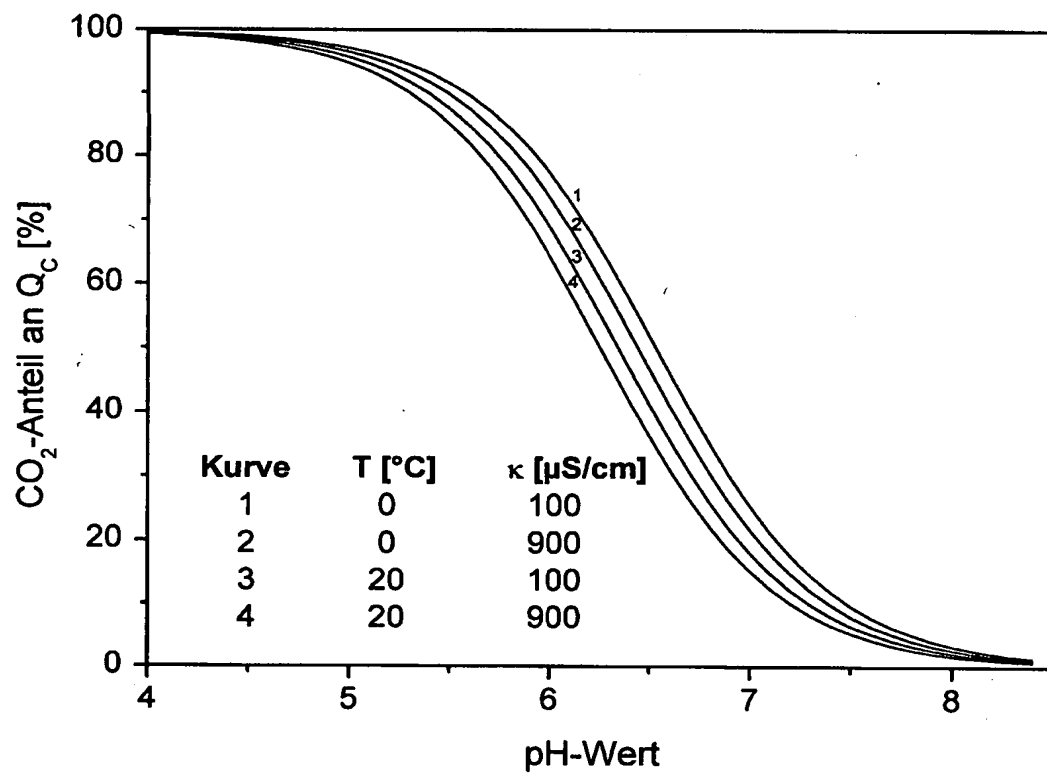


Fig. 2